

論文 粉砕により微粒子化した石灰石粉末およびシリカフュームを用いた超高強度コンクリートの性能評価

兵頭 彦次*1・塚田 和久*2・山田 一夫*3

要旨: 粉砕によって平均粒子径 $0.75 \mu\text{m}$ 程度まで微粒子化した石灰石粉末を, $W/P=13\%$, 16% の超高強度コンクリートに適用した場合のフレッシュ性状, 凝結特性, 圧縮強度発現性, 自己収縮特性について, シリカフュームを混和したコンクリートと比較を行なった。その結果, 微粒子化した石灰石粉末を混和した場合, シリカフュームを混和した場合と比べ, スランプフロー値が大きくなり, 50cm フロー到達時間が短縮されること, 凝結時間が早くなること, 自己収縮が長期材齢で小さくなることなどが確認された。また $W/P=13\%$ の配(調)合では, 材齢 28 日で 150N/mm^2 以上の圧縮強度を発現した。

キーワード: 石灰石粉末, 微粒子化, シリカフューム, 超高強度コンクリート, 圧縮強度, 自己収縮

1. はじめに

近年, 国内においては建築物の高層化や断面縮小にともなう利用空間の拡大などを目的として, 設計基準強度 100N/mm^2 以上の超高強度コンクリートの適用事例が増加している。超高強度コンクリートは高い強度を実現するために水結合材比が非常に低く高粉体量の配(調)合となるが, その一方で, 過密配筋の部位に十分に充てんできるような高い施工性が必要とされている。このような要求性能を満たすために, 多くの場合, 超高強度コンクリートにはシリカフュームを混和したセメントが用いられる¹⁾。シリカフュームを用いる理由のひとつは, ベースのセメントに不足している微粒子を補填することである。適切な粒度の微粒子を補填した場合, 粒子が密実に充てんされるいわゆるマイクロファイラー効果によって, セメント単体では練混ぜ性能や作業性が悪化するため実現が困難となるような低 W/B 領域においても, 高強度の発現や施工性の確保が可能となる。

このような微粒子を添加した効果に着目すると, そのメカニズムは粒子の化学的な作用よりも物理的性質が影響しているといえる。そこで筆者らは, シリカフュームと比較的近い範囲の物理的性質を持った材料であれば, 上記の効果が得られるのではないかと考え, 被粉砕性が高く, また粉砕後の粒子形状が球形に近い石灰石微粉末に着目した。

石灰石微粉末については, これまでさまざまな検討がなされてきており, 粉末度がコンクリートに与える影響についても系統的な研究がなされている。しかしながら, ブレーン値で $20,000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度までの検討²⁾はあるが, それ以上に微粒子化したもの, あるいは超高強度コンクリートに適用した検討はほとんどない。そこで本検討では,

粉砕によってさらに微粒子化した石灰石を超高強度コンクリートに適用し, フレッシュ性状, 凝結特性, 圧縮強度発現性, 自己収縮特性について, シリカフュームを混和したコンクリートと比較を行なった。

2. 実験概要

2.1 石灰石粉末の性質

表-1に, 微粒子化した石灰石粉末(以下, ULP と称す)の純度および化学組成を示す。純度および化学組成については国内で工業用, 建設材料用に一般的に使用されているものと同等である。微粒子化は, 磁性ポットミルを用いたボールミル粉砕によって行なった。図-1に, 同一粉砕方法で粒度を変化させた ULP をセメントに対し 15% 内割置換した場合の $W/P=13\%$ のモルタルフローと平均粒子径の関係を示す。なお, 練混ぜ時に添加した高

表-1 ULP の純度および化学成分値(%)

CaCO ₃ 純度	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
97.7	0.06	0.05	0.04	55.3	0.49	0.0	0.0	0.0

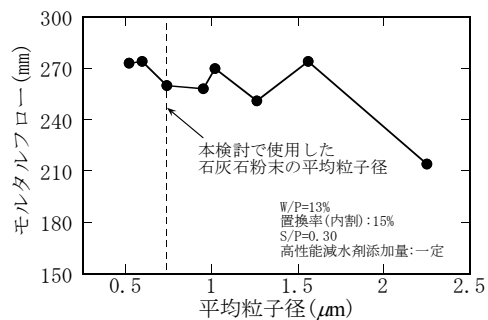


図-1 ULP の平均粒子径とモルタルフローの関係

*1 太平洋セメント 中央研究所 (正会員)
 *2 太平洋セメント 中央研究所 工修 (正会員)
 *3 太平洋セメント 中央研究所 工博 (正会員)

性能減水剤量は粉体量に対し一定としている。同図より、平均粒子径が小さくなるとともにモルタルフロー値が大きくなる傾向を示し、1.5 μm 程度以下からほぼ一定になっていることがわかる。そのほか、流動に必要な練混ぜ時間や粘性等の試験結果から、本検討では平均粒子径0.75 μm のULPを用いることとした。

2.2 使用材料

表-2に、コンクリートの使用材料を示す。セメントには低熱ポルトランドセメントを使用した。シリカフェームは、JIS A 6207「コンクリート用シリカフェーム」を満足する粉体シリカフェームを用いた。細骨材には静岡県河東産山砂を、粗骨材には最大寸法20mmの茨城県岩瀬産砕石を用いた。混和剤には、ポリカルボン酸系の高性能減水剤(以下、SPと称す)および消泡剤を用いた。

図-2に、ULP、低熱ポルトランドセメント、シリカフェームの粒度分布を示す。測定は、レーザー回折散乱法により、超音波を照射させて粒子を分散させた後、粒度分布測定装置を用いて行った。粒子径の範囲は、ULPが0.2 μm ~2.3 μm 、低熱ポルトランドセメントが0.75 μm ~75 μm 、シリカフェームが0.15 μm ~1 μm 程度であった。粒度分布の形状はシリカフェームが比較的シャープであるのに比べ、ULP、低熱ポルトランドセメントはブロードであった。粒度分布から求めたULP、低熱ポルトランドセメント、シリカフェームの平均粒子径はそれぞれ、0.75 μm 、16 μm 、0.39 μm 程度であった。また1 μm 以下の粒子の占める割合がシリカフェームの分散性の指標として報告³⁾されているが、本検討で用いたシリカフェームおよびULPのその割合はそれぞれ、100%および75%程度であった。

表-2 コンクリートの使用材料

材料名	記号	種類・産地・主成分等
練混ぜ水	W	上水道水
セメント	LC	低熱ポルトランドセメント、密度：3.22 g/cm ³
シリカフェーム	SF	密度：2.18g/cm ³ 、BET比表面積：20.5m ² /g
石灰石粉末	ULP	密度：2.71g/cm ³ 、BET比表面積：10.2m ² /g
細骨材	S	静岡県河東産山砂、表乾密度：2.61g/cm ³
粗骨材	G	茨城県岩瀬産砕石、表乾密度：2.65g/cm ³
混和剤	SP	ポリカルボン酸系高性能減水剤
	ARA	消泡剤

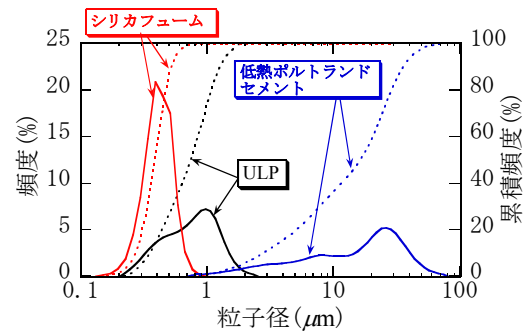


図-2 使用材料の粒度分布

2.3 コンクリートの配(調)合

表-3に、コンクリートの配(調)合を示す。単位水量は150kg/m³、単位粗骨材絶対容積は315m³/m³一定とし、水粉体比W/Pを13%および16%の2水準とした。混和材の質量置換率は、W/P=13%の配(調)合の場合、内割で15%、W/P=16%の配(調)合の場合、内割で10%を基本とした。さらにW/P=16%の配(調)合においては、ULPを内割で20%および30%質量置換したものも設定した。なお、強度発現性の観点から石灰石微粉末は不活性粉体と

表-3 コンクリートの配(調)合

実験シリーズ	配(調)合記号	W/P (%)	W/C or B (%)	s/a (%)	混和材置換率 (%)	単位量(kg/m ³)						SP (P×%)
						W	LC	SF	ULP	S	G	
ULP	ULP13-15	13	15.3	31.8	15	150	981	—	173	382	835	2.2
	ULP16-10	16	17.8	40.9	10	150	844	—	94	548	835	1.6
	ULP16-20	16	20.0	40.3	20	150	750	—	188	556	835	1.6
	ULP16-30	16	22.9	39.7	30	150	656	—	281	541	835	1.6
SF	SF13-15	13	13.0	29.4	15	150	981	173	—	342	835	2.2
	SF16-10	16	16.0	40.0	10	150	844	94	—	570	835	1.6
併用	SFLP13-L	13	14.4	31.0	15	150	981	58	115	369	835	2.2
	SFLP13-S	13	13.7	30.2	15	150	981	115	58	356	835	2.2
	SFLP16-L	16	17.1	40.6	10	150	844	31	63	563	835	1.6
	SFLP16-S	16	16.6	40.3	10	150	844	63	31	555	835	1.6

して取り扱う⁴⁾ことが多いため、粉体中の ULP の部分を除いた実質の水セメント比 W/C あるいは水結合材比 W/B についても表中に記す。混和材の種類が ULP 単独のものを ULP シリーズ、SF 単独のものを SF シリーズ、両者を組み合わせたものを併用シリーズとし、併用シリーズは SF と ULP の質量割合を 1:2 あるいは 2:1 (配(調)号記号の末尾にそれぞれ-L, -S と表記)で混合した。高性能減水剤の添加率は粉体量に対して一定とし、W/P=13%の配(調)合では 2.4%、W/P=16%の配(調)合では 1.8%とした。なお、練上がり時のコンクリートの空気量が 2.0%以下となるよう消泡剤を適宜添加した。

2.4 実験方法

(1) フレッシュ試験

コンクリートの練混ぜには、強制二軸型ミキサ(公称容量 55L)を用い、セメント+混和材+砂を投入後 15 秒空練りし、注水後モルタルの状態では W/P=16%は 3 分間、W/P=13%は 5 分間練り混ぜ、粗骨材を投入後 1.5 分間練り混ぜてから排出した。

フレッシュ試験は、スランブフロー、50cm フロー到達時間を測定し、それぞれ JIS A 1150「コンクリートのスランブフロー試験方法」に準拠した。また W/P=16%の配(調)合については練上り直後から 90 分後までスランブフローおよび 50cm フロー到達時間の経時変化を測定した。

(2)凝結特性

試験方法は、JIS A 1147「コンクリートの凝結時間試験方法」に準拠した。対象とする配(調)合は、混和材の種類の影響を確認するために ULP13-15, ULP16-10, SF13-15, SF16-10 を、ULP 置換率の影響を確認するために ULP16-30 とした。

(3) 圧縮強度および弾性係数

圧縮強度の試験方法は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠し、供試体寸法はφ100×200mmとした。養生方法は、20°C-80%R.H.環境で材齢 1 日まで封緘養生を行い、脱型後、20°C水中養生を行なった。試験は材齢 7 日および 28 日で行なわれ、強度は 3 本の平均値とした。また弾性係数の試験方法は、JIS A 1149「コンクリートの弾性係数試験方法」に準拠し、試験は W/P=13%の配(調)合については材齢 7, 28 日、W/P=16%の配(調)合については材齢 28 日で行なわれた。

(4)自己収縮

自己収縮試験方法は、JCI 自己収縮委員会の方法⁵⁾に準じて行なわれた。ただし自己収縮ひずみの測定は、埋込み型ひずみゲージを用いて行なわれた。対象とする配(調)合は、W/P の影響および混和材種類の影響を確認するため ULP13-15, ULP16-10 および SF16-10 の 3 水準とした。測定時の温度条件は 20°C 一定とした。なお自己収縮ひ

ずみは、埋込み型ひずみゲージで測定された実ひずみからコンクリートの線膨張係数を $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 一定した温度ひずみを除去したものとし、ひずみの起点は凝結の始発とした。

3. 実験結果

(1) フレッシュ試験結果

図-3 に各配(調)合のフレッシュ試験結果を示す。各配(調)合のスランブフロー値および 50cm フロー到達時間はそれぞれ 55cm~75cm および 9 秒~60 秒程度の範囲であり、いずれも材料分離は認められなかった。ULP シリーズは、W/P=13%においてフロー値が 68cm、50cm フロー到達時間が 15 秒程度であり、ごく低水粉体比の配(調)合であっても、ULP の混和によって施工時の作業性を確保できると考えられた。同一 W/P および混和材置換率の配(調)合を比較すると、ULP シリーズは SF シリーズと比べフロー値が大きく、50cm フロー到達時間が短くなった。特に W/P=13%で比較すると、ULP 混和によって粘性が大幅に低下し、SF シリーズに対し 50cm フロー到達時間は 50 秒程度短くなった。また併用シリーズにおいては、混和材中の ULP の割合が多くなるとフロー値が大きくなる傾向が認められた。ULP 置換率を高くした場

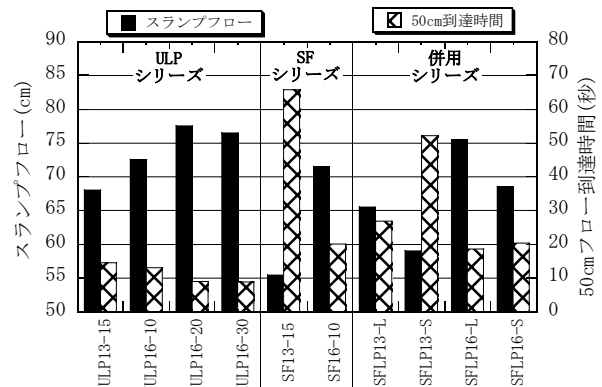
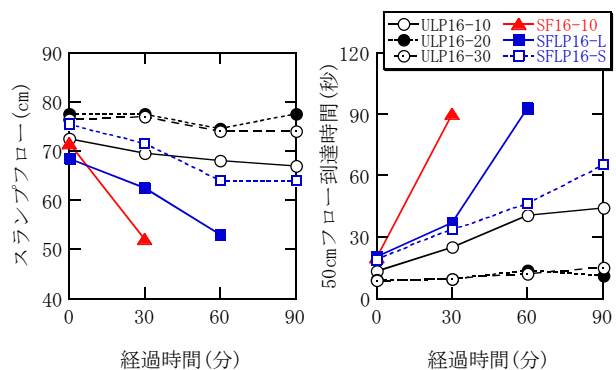


図-3 フレッシュ試験結果



a) スランブフロー

b) 50cm フロー到達時間

図-4 フレッシュ性状の経時変化

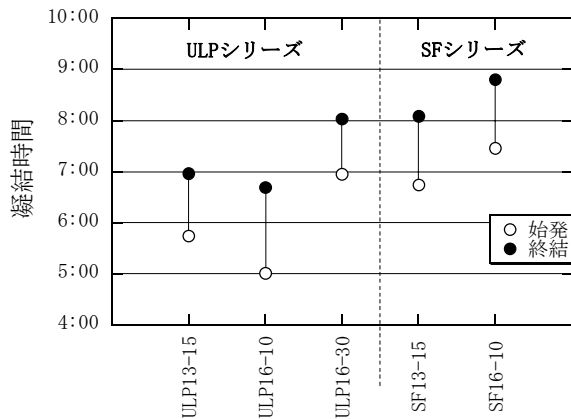


図-5 凝結試験結果

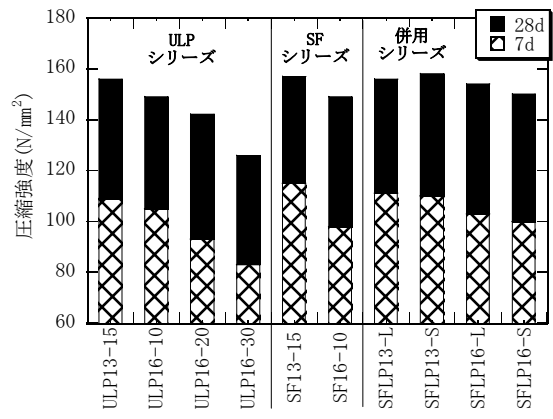


図-6 圧縮強度試験結果

合、粉体全体の表面積が増加するため粘性増加などを生じることが考えられたが、逆に置換率を 10%から 20%に増加するとフロー値は大きくなり 50cm フロー到達時間は短くなった。また 30%の置換率でも 20%と同程度のフレッシュ性状であった。

図-4 に、W/P=16%の配(調)合のスランブフローおよび 50cm フロー到達時間の経時変化を示す。ULP シリーズは、著しいスランブフローの低下や 50cm フロー到達時間の増加は認められなかった。特に置換率を 20%, 30%とした場合、90 分後まで経時変化をほとんど生じなかった。また併用シリーズにおいては、混和材中の ULP の割合が高くなると経時変化が小さくなった。

以上、ULP を混和した超高強度コンクリートのフレッシュ性状は、シリカフュームを混和した場合と遜色の無い結果を示した。このような性能が得られる理由としては、本検討で用いた ULP の粒度構成が、粒子を密実に充てんするという意味で適切な範囲であったことがひとつに考えられる。また、今回使用した ULP はシリカフュームと比べて粒子径が大きく、相対的な比表面積が減少したことで、SP 吸着量が減少した⁶⁾ことが同時に影響したことも考えられる。しかしながら、ULP 単体で置換率を増加していくと粉体全体では表面積が増加するにもかかわらず、フレッシュ性状が向上した。これについては、セメント粒子の分散性の向上などの効果も考えられるが、さらに置換率の範囲を広げた検討や個々の材料の SP 吸着特性などを検証する必要があると考えられる。

(2)凝結特性

図-5 に、凝結試験結果を示す。同図より W/P、混和材置換率が同じ配(調)合の場合、ULP はシリカフュームよりも凝結時間が早くなる傾向が認められた。これは、凝結微少熱量計の計測からも ULP の混和が水和発熱曲線の第 2 ピークを早期にシフトすることが確認されており⁷⁾、ULP の混和がセメントの初期水和反応を活性化さ

せた結果であると推察される。前述のフレッシュ性状の結果より、SF シリーズが ULP シリーズと同等のスランブフローを得るためには SP 量の増加が必要となるため、実際には両者の差はさらに大きくなるものと予想される。また ULP 置換率を増加した場合、凝結時間は遅くなる傾向が認められた。

(3) 圧縮強度および静弾性係数

図-6 に、圧縮強度試験結果を示す。W/P=13%の配(調)合は、材料の種類や組合せにかかわらず、いずれも材齢 28 日で 150N/mm²以上の圧縮強度を発現した。またその他の配(調)合については、同一 W/P、同一混和材置換率であれば材料によって大幅な強度の違いは認められなかった。一方、ULP 置換率と圧縮強度の関係は、置換率が増加するとともに圧縮強度が低下する傾向が認められ、置換率 30%の配(調)合は置換率 10%の配(調)合に対し、85%程度の強度であった。

強度発現について、石灰石微粉末は不活性粉体として取り扱うことが多いことから、セメントおよびシリカフュームのみを対象としたセメント水比 C/W、結合材水比 B/W と圧縮強度の関係で整理した結果を図-7 に示す。また、ULP シリーズについては両者の関係を直線回帰した結果を併記する。ULP シリーズの圧縮強度は C/W の増加にともなってほぼ直線的に大きくなり、C/W=6.0 程度(W/C≒16.7%)でシリカフュームを用いた配(調)合同程度となった。また C/W=6.5 程度(W/C≒15.3%)以上では C/W、B/W の増加にともなう強度増加は頭打ちの傾向が認められた。SF シリーズと併用シリーズを比較すると、ULP の有無にかかわらず両者の圧縮強度は B/W とほぼ直線関係にあり、併用することによる効果は確認されなかった。

以上、ULP 自体にはポズラン反応のような化学反応による強度増進がほとんど期待できないにもかかわらず、良好な強度発現を示した。これは ULP 粒子の充てんによる組織形成が緻密になったことや物理的にセメント粒

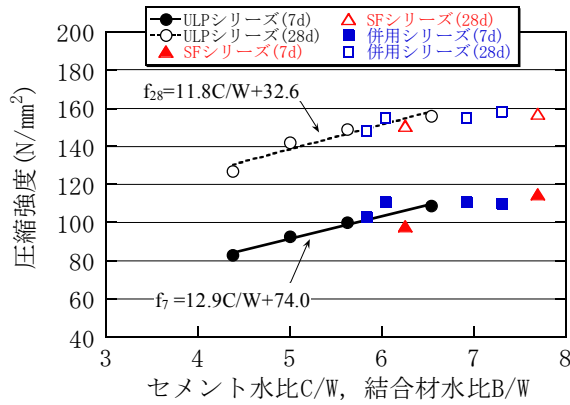


図-7 セメント水比，結合材水比と圧縮強度の関係

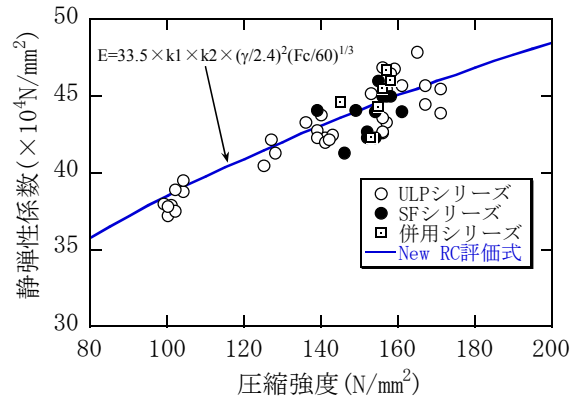


図-8 圧縮強度と静弾性係数の関係

子の分散性を向上させることで水和反応を促進させたことが理由として考えられる。一般に、石灰石微粉末の使用量が少ない範囲では、材齢初期の強度発現性が向上し中長期的な寄与は非常に小さい⁴⁾とされている。しかしながら今回の試験では、比較的少ない添加量でも材齢28日という中期的な強度発現も良好であり、その影響については確認が必要であると考えられる。一方、今回の結果は1種類のシリカフェームとの比較に限られており、ごく低 W/B の領域ではシリカフェームの種類によって強度特性が異なる可能性があること⁸⁾も報告されているため、さらに広範な比較検討が必要であると考えられる。

いずれにしても ULP を混和することで、セメント単体であれば練混ぜが困難であったり、過度の粘性増加や強度発現性の低下が生じるような低 W/C 領域で、作業性を確保しつつ高強度を発現する可能性が確認されたことは、石灰石の新たな適用方法を示唆するものと考えられる。

図-8 に、圧縮強度と静弾性係数の関係を示す。また New RC の静弾性係数評価式⁹⁾($k_1=1.0$, $k_2=0.95$)を併せて示す。同図より、ULP の静弾性係数は同評価式によって概ね評価できると考えられる。また ULP と SF を比較すると違いはほとんど確認されず、両者を組み合わせた場合も同様であった。

(4)自己収縮特性

図-9 に、自己収縮ひずみと材齢の関係を示す。ULP13-15 は ULP16-10 に比べて自己収縮ひずみが大きくなった。材齢100日の時点で比較すると ULP16-10 が 355×10^{-6} 、ULP13-15 が 435×10^{-6} 程度であり、その差は 80×10^{-6} 程度であった。両者の実質の W/C はわずか 2.5% しか変わらないのに対し、自己収縮ひずみの差は比較的大きいと考えられ、ULP が何かしら影響を与えた可能性も考えられた。一方、自己収縮ひずみの発現性を比較すると、両者は似通った挙動を示した。すなわち、凝結始発から比較的大きな収縮発現を示した後、材齢1日以内

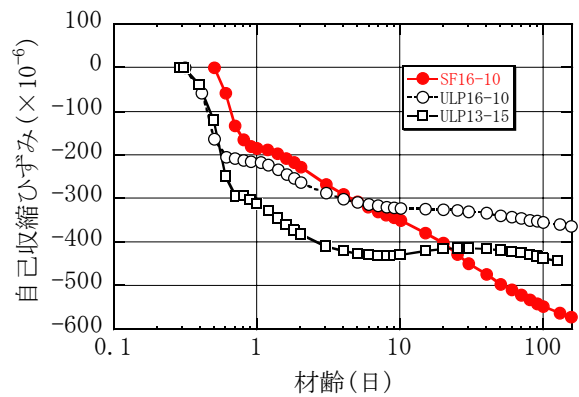


図-9 自己収縮ひずみと材齢の関係

で緩慢になり、材齢7日以降ほぼ収束した。SF16-10 の場合、ULP シリーズとは異なる挙動を示し、自己収縮ひずみの発現が長期的に継続した。材齢100日時点での SF16-15 の自己収縮ひずみは 545×10^{-6} 程度であり、同一 W/P の ULP16-10 に対し 190×10^{-6} 、さらに W/P の小さい ULP13-15 と比べても 110×10^{-6} 程度大きくなった。SF16-10 の実質 W/B は ULP13-15 の実質 W/C と比べて若干大きく、またコンクリート中に含まれる骨材量も多いことを勘案すると、自己収縮ひずみの差の主因は混和材の違いを反映していると考えられ、ULP はシリカフェームと比べて長期材齢での自己収縮ひずみを小さくすると考えられる。

4. まとめ

平均粒子径 $0.75 \mu m$ 程度に微粒子化した石灰石を W/P=13%、16%の超高強度コンクリートに混和し、フレッシュ性状、凝結特性、強度発現性、自己収縮特性についてシリカフェームを混和したコンクリートと比較した。本検討の範囲内で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 本検討で用いたシリカフェームと比較して、スランプフロー値の増加および 50cm フロー到達時間の短

縮を示し、経時変化は小さい結果であった。

- (2) 同一 W/P, 同一混和材置換率の配(調)合では、シリカフュームと比較して凝結時間が早くなる傾向が認められた。
- (3) W/P=13%の配(調)合では、材齢 28 日の圧縮強度が 150N/mm^2 以上発現した。
- (4) C/W=6.0(W/C \cong 16.7%)程度以上でシリカフュームを混和した配合と圧縮強度が同程度となった。
- (5) 材料の組合せによらず、圧縮強度と静弾性係数の関係は New RC 式によって評価が可能であった。
- (6) シリカフュームを用いたコンクリートと比べて長期材齢での自己収縮が小さくなった。

参考文献

- 1) 日本建築学会：高強度コンクリート施工指針(案)・同解説，2005
- 2) 瀬戸謙一郎，古澤靖彦，信田佳延：併用系自己充填コンクリートにおける石灰石微粉末の粉末度が及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.20，No.2，pp.397-402，1998
- 3) 米澤敏男，古賀吉則，朝倉悦郎，杉本 貢：シリカフュームの物性が高強度コンクリートの性質に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.13，No.1，pp.291-296，1991
- 4) 日本コンクリート工学協会：石灰石微粉末研究委員会報告書，1998
- 5) 日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書，pp.195-198，1996
- 6) 松井 淳，中村秀三：シリカフュームの BET 法による比表面積が超高強度コンクリートのフレッシュ性状に及ぼす影響，日本建築学会大会学術講演概要集(北海道)，pp.489-490，2004
- 7) 塚田和久，山田一夫：ナノサイズの石灰石微粉末による超高強度コンクリートの作製，第 61 回セメント技術大会講演要旨集，pp.200-201，2007
- 8) 神代泰道，一瀬賢一，都築正則，齋藤 賢：特殊シリカ質微粉末を用いた超高強度コンクリートのフレッシュおよび硬化性状，Vol.26，No.1，pp.213-218，2004
- 9) 日本建築学会：鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説，1999